

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑪ **DE 3030661 A 1**

②① Aktenzeichen:
②② Anmeldetag:
④③ Offenlegungstag:

P 30 30 661.7
13. 8. 80
1. 4. 82

⑤① Int. Cl. 3:
C 07 D 285/08

C 07 D 277/32
C 07 D 263/34
C 07 D 271/10
C 07 D 285/12
A 01 N 43/74
A 01 N 43/82
A 01 N 47/40

Behördeneigentlich

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Mues, Volker, Dr., 5600 Wuppertal, DE; Behrenz,
Wolfgang, Dr., 5063 Overath, DE

⑤④ **Hetaryl-propargylether, ihre Herstellung und ihre Verwendung in Schädlingsbekämpfungsmitteln, diese Stoffe enthaltende Schädlingsbekämpfungsmittel, sowie ihre Herstellung und Verwendung**

DE 3030661 A 1

DE 3030661 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Verwendung von Hetaryl-propargylethern der Formel I



in welcher

R für einen gegebenenfalls substituierten
5-gliedrigen heteroaromatischen Rest steht,
als Synergisten

in Schädlingsbekämpfungsmitteln.

2. Verwendung von Hetaryl-propargylethern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R in Formel I für einen fünfgliedrigen heteroaromatischen Monocyclus steht, welcher ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom und zusätzlich 1 bis 3 Stickstoffatome enthält und welcher gegebenenfalls ein oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkylcarbonyl, Carboxy, Alkoxy carbonyl, Carbamoyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, Nitro oder Alkyl substituiertes Arylamino-carbonyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxy substituiertes Aryl oder durch gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Aralkyl oder durch gegebenenfalls halogensubstituiertes Alkoxy, Alkenoxy, Alkinoxy, Alkoxy carbonylalkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy oder durch gegebenenfalls halogensubstituiertes Alkylthio,

130804

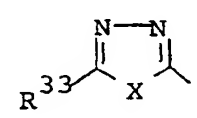
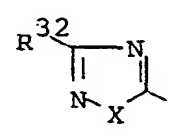
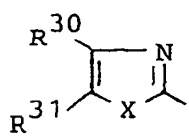
2

3030661

- 46 -

Alkenylthio, Alkinylthio, Alkoxycarbonylalkylthio, Aralkylthio, Arylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl oder durch gegebenenfalls halogensubstituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Aralkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Arylthioalkyl, Arylsulfinylalkyl, Arylsulfonylalkyl, Carboxyalkyl, Alkoxycarbonylalkyl oder durch gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonylalkyl, Cyanoalkyl oder Cycloalkyl.

3. Verwendung von Hetaryl-propargylethern gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß R in Formel I für einen der nachstehenden Azolylreste steht



worin

X jeweils für Sauerstoff oder Schwefel steht und die Reste R³⁰ bis R³³, welche gleich oder verschieden sein können, einzeln für Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylthio, Phenyl oder Benzylthio stehen.

4. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an wenigstens einem Hetaryl-propargyl-ether der Formel I



in welcher

R für einen gegebenenfalls substituierten 5-gliedrigen heteroaromatischen Rest steht.

5. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R in Formel I für einen fünfgliedrigen heteroaromatischen Monocyclus steht, welcher ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom und zusätzlich 1 bis 3 Stickstoffatome enthält und welcher gegebenenfalls ein oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Alkylamino, Di-alkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkylcarbonyl, Carboxy, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, Nitro oder Alkyl substituiertes Arylamino-carbonyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxy substituiertes Aryl oder durch gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Aralkyl oder durch gegebenenfalls halogensubstituiertes Alkoxy, Alkenoxy, Alkinoxy, Alkoxycarbonylalkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy oder durch gegebenenfalls halogensubstituiertes Alkylthio,

13.08.80

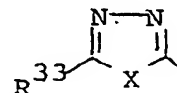
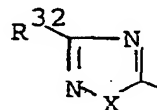
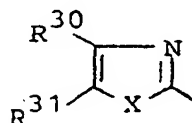
3030661

4

- 42 -

Alkenylthio, Alkinylthio, Alkoxycarbonylalkylthio, Aralkylthio, Arylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl oder durch gegebenenfalls halogensubstituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Aralkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Arylthioalkyl, Arylsulfinylalkyl, Arylsulfonylalkyl, Carboxyalkyl, Alkoxycarbonylalkyl oder durch gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonylalkyl, Cyanoalkyl oder Cycloalkyl.

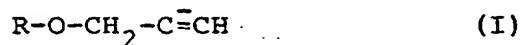
6. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß R in Formel I für einen der nachstehenden Azolylreste steht



worin

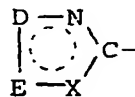
- X jeweils für Sauerstoff oder Schwefel steht und die Reste R^{30} bis R^{33} , welche gleich oder verschieden sein können, einzeln für Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, Phenyl oder Benzylthio stehen.

7. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens einen Hetaryl-propargylether der Formel I gemäß Anspruch 1 mit wenigstens einem gegen Arthropoden wirksamen Wirkstoff und inerten Träger- und Verdünnungsstoffen, Füllstoffen, Treibgasen, oberflächenaktiven Stoffen und/oder Formulierungsmitteln mischt.
8. Verfahren zur Herstellung von Hetaryl-propargylethern der Formel I



in welcher

R für den Rest der Formel



steht,

in welcher der gepunktete Kreis den heteroaromatischen Charakter andeuten soll und in welcher

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

D für C-R²⁷ und

E für C-R²⁸ steht,

13 08 68

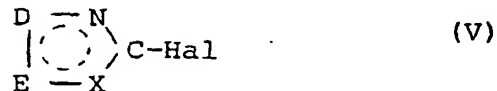
3030661

6

- 44 -

wobei die Reste R^{27} und R^{28} , welche gleich oder verschieden sein können, einzeln für Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitro, Cyano, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- C_1 - C_4 -alkylamino, C_1 - C_4 -Alkylcarbonylamino, C_1 - C_4 -Alkyl-carbonyl, Carboxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Alkylamino-carbonyl, Di- C_1 - C_4 -alkyl-amino-carbonyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl-amino-carbonyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkenoxy, C_2 - C_4 -Alkinoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonylmethoxy, Benzyl-oxy oder Phenoxy oder für gegebenenfalls halogen-substituiertes C_1 - C_4 -Alkylthio, C_2 - C_4 -Alkenylthio, C_2 - C_4 -Alkinythio, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl-methylthio, Benzylthio, Phenylthio, C_1 - C_4 -Alkyl-sulfinyl oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder für gegebenenfalls halogen-substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl oder C_2 - C_6 -Alkinyl oder für Cyano- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl, Phenoxy- und Phenylthiomethyl, Benzyloxy- und Benzylthiomethyl, C_1 - C_4 -Alkylthio- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl und Phenyl-sulfinyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl- und Phenylsulfonyl- C_1 - C_2 -alkyl, Carboxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylamino-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, Di- C_1 - C_4 -alkylamino-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, Phenylaminocarbonyl-alkyl oder C_3 - C_{12} -Cycloalkyl stehen, dadurch ge-

kennzeichnet, daß man Halogen-hetarene der Formel V



in welcher

D, E und X die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Chlor, Brom oder Jod steht,

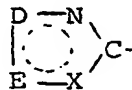
mit Propargylalkohol in Gegenwart einer starken Base bei Temperaturen zwischen -20 und +80°C umgesetzt.

9. Hetaryl-propargylether der Formel I



in welcher

R für den Rest der Formel



steht,

in welcher der gepunktete Kreis den heteroar-

13.08.80

3030661

8

- 46 -

matischen Charakter andeuten soll und in welcher

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

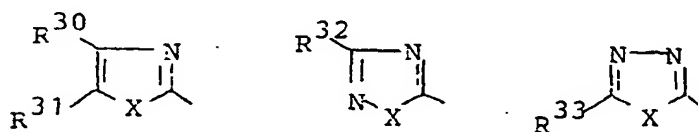
D für $C-R^{27}$ und

E für $C-R^{28}$ steht,

wobei die Reste R^{27} und R^{28} , welche gleich oder verschieden sein können, einzeln für Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitro, Cyano, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- C_1 - C_4 -alkylamino, C_1 - C_4 -Alkylcarbonylamino, C_1 - C_4 -Alkyl-carbonyl, Carboxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Alkylamino-carbonyl, Di- C_1 - C_4 -alkyl-amino-carbonyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl-amino-carbonyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkenoxy, C_2 - C_4 -Alkinoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonylmethoxy, Benzyl-oxy oder Phenoxy oder für gegebenenfalls halogen-substituiertes C_1 - C_4 -Alkylthio, C_2 - C_4 -Alkenylthio, C_2 - C_4 -Alkinylthio, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl-methylthio, Benzylthio, Phenylthio, C_1 - C_4 -Alkyl-sulfinyl oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder für gegebenenfalls halogen-substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl oder C_2 - C_6 -Alkinyl oder für Cyano- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy-

C₁-C₂-alkyl, Phenoxy- und Phenylthiomethyl, Benzyloxy- und Benzylthiomethyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkyl und Phenyl-sulfinyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkyl- und Phenylsulfonyl-C₁-C₂-alkyl, Carboxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, Di-C₁-C₄-alkylamino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, Phenylaminocarbonyl-alkyl oder C₃-C₁₂-Cycloalkyl stehen.

10. Hetaryl-propargylether gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß R in Formel I für einen der nachstehenden Azolyreste steht



worin

- X jeweils für Sauerstoff oder Schwefel steht und die Reste R³⁰ bis R³³, welche gleich oder verschieden sein können, einzeln für Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylthio, Phenyl oder Benzylthio stehen.

13.05.61

3030661

10

BEYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen S/Bs-by-c

Hetaryl-propargylether, ihre Herstellung und ihre
Verwendung in Schädlingsbekämpfungsmitteln, diese
Stoffe enthaltende Schädlingsbekämpfungsmittel, so-
wie ihre Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Hetaryl-propargyl-
ether, die Herstellung von Hetaryl-propargylethern,
die Verwendung von Hetaryl-propargylethern in Schäd-
lingsbekämpfungsmitteln neue Mischungen aus syner-
gistisch wirkenden Hetaryl-propargylethern und anderen
Wirkstoffen, diese Mischungen enthaltende Schädlings-
bekämpfungsmittel, ihre Herstellung und Verwendung zur
Bekämpfung von Arthropoden, insbesondere von Insekten,
Milben und Spinnentieren.

Synergistische Mischungen von Carbaminsäureestern,
wie z.B. N-Methyl-O-(2-iso-propoxyphenyl)-carbamin-
säureester oder von Phosphorsäureestern, z.B. O,O-
Diethyl-O-(2-isopropyl-4-methylpyrimidin(6)yl)-thiono-
phosphorsäureester oder von natürlichen oder syntheti-
schen Pyrethroiden mit Piperonylethern, wie z.B.

Le A 20 470

ORIGINAL INSPECTED

\mathcal{C} - (2-(2-Butoxy-ethoxy)-ethoxy)-4,5-methylenedioxy-2-propyl-toluol (vergleiche Bull. Org. Mond. Santé/Bull. Wld. Hlth. Org. 1966, 35, 691-708; Schrader, G.: Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester 1963, S. 158) sind bereits bekannt. Doch ist die Wirksamkeit dieser synergistischen Wirkstoffkombinationen nicht befriedigend. Eine gewisse praktische Bedeutung hat bisher nur das \mathcal{C} - (2-(2-Butoxy-ethoxy)-ethoxy)-4,5-methylenedioxy-2-propyl-toluol erlangt.

Es wurde nun gefunden, daß Hetarylpropargylether der Formel (I)



in welcher

R für einen gegebenenfalls substituierten 5-gliedrigen heteroaromatischen Rest steht,

als Synergisten in Schädlingsbekämpfungsmitteln, welche gegen Arthropoden, vorzugsweise gegen Insekten und Spinnentiere, insbesondere gegen Insekten wirksame Wirkstoffe enthalten, verwendet werden können.

Als gegen Arthropoden wirksame Wirkstoffe kommen praktisch alle üblichen Wirkstoffe in Frage (vgl. z.B. K.H. Büchel, Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, Thieme Verlag Stuttgart, 1977, und Farm Chemicals Handbook 1979, Meister Publishing Co, Willoughby, 1979).

13.08.80

3030661

12
- 8 -

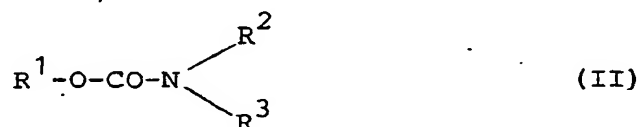
Bevorzugt werden die Hetaryl-propargylether der Formel (I) zusammen mit gegen Arthropoden wirksamen

- A) Carbaminsäureestern und/oder
- B) Carbonsäureestern einschließlich der natürlichen sowie synthetischen Pyrethroide und/oder
- C) Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure- und Phosphonsäureestern, einschließlich der Thio- und Dithioverbindungen,

verwendet.

Die synergistische Wirkung der Verbindungen der Formel (I) zeigt sich besonders bevorzugt bei

- A) Carbaminsäureestern der Formel II



in welcher

- R^1 für einen gegebenenfalls substituierten carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest oder für einen gegebenenfalls substituierten Oximrest steht,

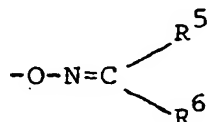
R^2 für C_1 - C_4 -Alkyl steht und

R^3 für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder für den Rest Z steht, wobei

Z für den Rest $-CO-R^4$ steht, worin

R^4 für Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_5 -Alkenoxy, C_3 - C_5 -Alkinoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkyl-amino, Di- C_1 - C_4 -Alkyl-amino, C_1 - C_4 -Alkyl-hydroxylamino,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylen-dioxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino, für 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl oder für den Rest



steht, worin

R^5 für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Di- C_1 - C_4 -alkylamino-carbonyl steht und

R^6 für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, Cyano- C_1 - C_4 -alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylthio- C_1 - C_4 -alkyl steht,

13.08.80

3030661

14

- 5 -

oder die beiden Reste R^5 und R^6 zusammen für gegebenenfalls durch Sauerstoff, Schwefel, SO oder SO_2 unterbrochenes C_2-C_8 -Alkandiyl stehen,

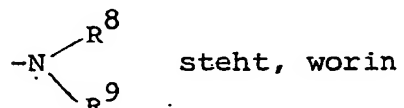
in welcher weiter

z für den Rest $-S_n(O)_m-R^7$ steht, worin

n für 1 oder 2 und

m für Null, 1 oder 2 stehen und

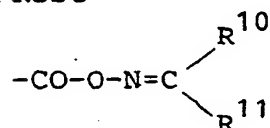
R^7 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_5 -Alkenyl, C_3-C_5 -Alkynyl oder C_3-C_6 -Cycloalkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl oder für den Rest



R^8 für C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_5 -Alkenyl, C_3-C_5 -Alkynyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl oder Benzyl steht und

R^9 für C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_5 -Alkenyl, C_3-C_5 -Alkynyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, Benzyl, Phenylethyl, Halogen-carbonyl, Formyl, C_1-C_4 -Alkyl-carbonyl, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1-C_4 -Alkoxy-phenoxy-carbonyl,

C₃-C₅-Alkinoxy-carbonyl, C₃-C₅-Alkenoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthiocarbonyl, C₁-C₄-Alkyl-amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkyl-hydroxylamino-carbonyl, C₁-C₁₀-Alkyl-phenoxy-carbonyl, Di-C₁-C₄-alkyl-amino-carbonyl, Phenylthiocarbonyl, Phenoxycarbonyl, 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-oxycarbonyl, für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, Trifluormethyl, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenylsulfenyl, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl oder Phenyl steht, oder für den Rest



steht, worin

R¹⁰ die oben für R⁵ angegebene und

R¹¹ die oben für R⁶ angegebene Bedeutung hat,

wobei ferner im Rest $\text{-N} \begin{array}{l} \text{R}^8 \\ \text{R}^9 \end{array}$ die Reste R⁸ und R⁹

zusammen für eine gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochene Kohlenwasserstoffkette mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, worin weiter R⁷ auch für den gleichen Rest stehen kann, an den der Rest -S_n(O)_m-R⁷ gebunden ist.

13.08.80

3030661

- 7 - 16

Als Wirkstoffkomponenten ganz besonders bevorzugt sind Carbaminsäureester der Formel (II), in welcher

R^1 für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkoxy-methyl, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylthio-methyl, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)-amino, Di- $(C_3-C_4$ -alkenyl)-amino, Halogen, Dioxolanyl, Methylen-dioxy und/oder durch den Rest $-N=CH(CH_3)_2$ substituierte Reste aus der Reihe Phenyl, Naphthyl, 2,3-Dihydro-7-benzofuranyl, Pyrazolyl oder Pyrimidinyl steht, oder in welcher

R^1 für einen Alkylidenaminorest der Formel IIa



steht, in welcher

R^{12} und R^{13} die oben für R^5 bzw. R^6 angegebene Bedeutungen haben.

Als Beispiele für die Carbaminsäureester der Formel (II) seien genannt:

2-Methyl-phenyl-, 2-Ethyl-phenyl-, 2-iso-Propyl-phenyl-, 2-sek.-Butyl-phenyl-, 2-Methoxy-phenyl-, 2-Ethoxy-phenyl-, 2-iso-Propoxy-phenyl-, 4-Methyl-phenyl-, 4-Ethyl-phenyl-, 4-n-Propyl-phenyl-, 4-Methoxy-phenyl-,

1500

3030661

17

- 8 -

4-Ethoxy-phenyl-, 4-n-Propoxy-phenyl-, 3,4,5-Tri-methyl-phenyl-, 3,5-Dimethyl-4-methylthio-phenyl-, 3-Methyl-4-dimethylaminophenyl-, 2-Ethylthiomethyl-phenyl-, 1-Naphthyl-, 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-, 2,3-(Dimethyl-methyendioxy)-phenyl-, 2-(4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-phenyl-, 1-Methyl-thio-ethyliden-amino-, 2-Methylthio-2-methylpropyliden-amino-, 1-(2-Cyano-ethylthio)-ethylidenamino- und 1-Methylthiomethyl-2,2-dimethyl-propylidenamino-N-methyl-carbaminsäureester.

Die synergistische Wirkung der Verbindungen der Formel (I) zeigt sich weiter vorzugsweise bei

B) Carbonsäureestern der Formel III



in welcher

R^{14} für einen offenkettigen oder cyclischen Alkylrest steht, der gegebenenfalls substituiert ist durch Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, durch gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkoxy substituiertes Alkenyl, durch Phenyl oder Styryl, welche gegebenenfalls durch Halogen, gegebenenfalls halogen-substituierte Reste der Reihe Alkyl, Alkoxy, Alkyendioxy und/oder Alkylthio substituiert sind, durch spirocyclisch verknüpftes,

13.03.80

3030661

18

- 9 -

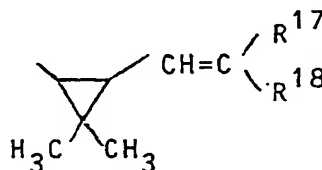
gegebenenfalls halogen-substituiertes Cycloalk(en)yl, welches gegebenenfalls benzannelliert ist, in welcher weiter

R^{15} für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Cyano steht, und

R^{16} für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest oder für einen Heterocyclus steht, oder zusammen mit R^{15} und dem Kohlenstoffatom, an das beide Reste gebunden sind, einen Cyclopentenonring bildet.

Ganz besonders als Wirkstoffkomponenten bevorzugt sind Carbonsäureester der Formel (III), in welcher

R^{14} für den Rest



steht, worin

R^{17} für Wasserstoff, Methyl, Fluor, Chlor oder Brom und

R^{18} für Methyl, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_2 -Fluoralkyl oder C_1 - C_2 -Chlorfluoralkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen und/oder gegebenenfalls halogen-substituierte Reste der Reihe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio

13.03.80

3030661

19

- 10 -

und/oder C_1 - C_2 -Alkylendioxy substituiertes Phenyl steht oder worin beide Reste R^{17} und R^{18} für C_2 - C_5 -Alkandiyl (Alkylen) stehen; oder in welcher

R^{14} für den Rest $-CH-\underset{\underset{R^{20}}{|}}{R^{19}}$

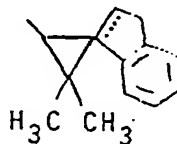
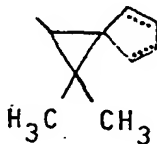
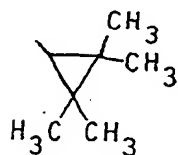
steht, worin

R^{19} für gegebenenfalls durch Halogen und/oder durch gegebenenfalls halogen-substituierte Reste der Reihe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio oder C_1 - C_2 -Alkylendioxy substituiertes Phenyl steht und

R^{20} für Isopropyl oder Cyclopropyl steht;

oder in welcher

R^{14} für einen der Reste



oder Methyl

steht, in welcher weiter

R^{15} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Cyano oder Ethinyl steht und

13.05.80

3030661

20

- 11 -

R¹⁶ für gegebenenfalls durch Halogen, und/oder durch einen gegebenenfalls halogen-substituierten Rest der Reihe C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₂-Alkylendioxy, Phenoxy und/oder Benzyl substituierte Reste Phenyl, Furyl oder Tetrahydrophthalimido steht.

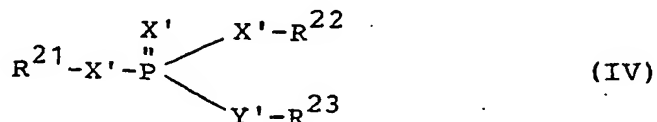
Weiter sind die natürlich vorkommenden Pyrethroide besonders bevorzugt.

Als Beispiele für die Carbonsäureester der Formel (III) seien genannt:

Essigsäure-(2,2,2-trichlor-1-(3,4-dichlor-phenyl)-ethyl)-ester, 2,2-Dimethyl-3-(2-methyl-propen-1-yl)-cyclopropan-carbonsäure-(3,4,5,6-tetrahydro-phthalimido-methyl)-ester, 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlor-vinyl)-cyclopropan-carbonsäure-(3-phenoxy-benzyl)-ester, 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-(α -cyano-3-phenoxy-benzyl)-ester, 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-(α -cyano-4-fluor-3-phenoxy-benzyl)-ester, 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropan-carbonsäure-(pentafluor-benzyl)-ester, 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dibrom-vinyl)-cyclopropan-carbonsäure-(α -cyano-3-phenoxy-benzyl)-ester und 3-Methyl-2-(4-chlor-phenyl)-butansäure-(α -cyano-3-phenoxy-benzyl)-ester.

Weiter zeigt sich die synergistische Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bevorzugt bei

C) Phosphorsäure- und Phosphonsäureestern der allgemeinen Formel IV



in welcher

X' jeweils für O oder S steht und

Y' für O, S, -NH- oder für eine direkte Bindung zwischen dem zentralen P-Atom und dem R²³ steht und

R²¹ und R²² gleich oder verschieden sind und für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl stehen,

R²³ für Wasserstoff gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, Alkenyl, Dioxanyl oder einen Oximrest oder für den gleichen Rest steht, an den es gebunden ist.

Besonders bevorzugt sind Phosphorsäure- und Phosphonsäureester der Formel (IV), in welcher

R²¹ und R²² gleich oder verschieden sind und für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen,

13.08.80

3030661

22

- 13 -

R^{23} für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, das gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, Cyano, gegebenenfalls halogen-substituiertes Phenyl, Carbamoyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkylmercapto, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, letztere mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen, substituiert ist, für Alkenyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch Halogen, gegebenenfalls halogen-substituiertes Phenyl oder C_1-C_4 -Alkoxycarbonyl substituiert ist, oder für den Rest der allgemeinen Formel IVa



wobei R^{24} und R^{25} die oben für R^5 bzw. R^6 angegebene Bedeutung besitzen, oder für Cyano oder Phenyl stehen, und in welcher

R^{23} ferner für Dioxanyl, das durch denselben Rest substituiert ist, an den R^{23} gebunden ist, oder R^{23} für den gleichen Rest, an den es gebunden ist, oder R^{23} für Phenyl, das gegebenenfalls durch Methyl, Nitro, Cyano, Halogen und/oder Methylthio substituiert ist steht und R^{23} außerdem besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthiomethyl, C_1-C_4 -Alkyl und/oder Halogen substituierte heteroaromatische Reste, wie Pyridinyl, Chinolinyl,

10.08.44

3030661

23

- 14 -

Chinoxalinyll, Pyrimidinyll oder Benzo-1,2,4-triazinyll steht.

Im einzelnen seien genannt:

O,O-Dimethyl- bzw. O,O-Diethyl-O-(2,2-dichlor- bzw. 2,2-dibromvinyl)-phosphorsäureester,
O,O-Diethyl-O-(4-nitro-phenyl)-thionophosphorsäureester,
O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-methylthio-phenyl)-thionophosphorsäureester,
O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitro-phenyl)-thionophosphorsäureester,
O-Ethyl-S-n-propyl-O-(2,4-dichlorphenyl)-thionophosphorsäureester,
O-Ethyl-S-n-propyl-O-(4-methylthio-phenyl)-thionophosphorsäureester,
O,O-Dimethyl-S-(4-oxo-1,2,3-benzothriazin(3)yl-methyl)-thionothiolphosphorsäureester,
O-Methyl-O-(2-iso-propyl-6-methoxy-pyrimidin(4)yl)-thionomethanphosphonsäureester,
O,O-Diethyl-O-(2-iso-propyl-6-methyl-pyrimidin(4)yl)-thionophosphorsäureester,
O,O-Diethyl-O-(3-chlor-4-methyl-cumarin(7)yl)-thionophosphorsäureester,
O,O-Dimethyl-2,2,2-trichlor-1-hydroxy-ethan-phosphonsäureester,
O,O-Dimethyl-S-(methylaminocarbonyl-methyl)-thionophosphorsäureester.

13.08.47

3030661

24

- 18 -

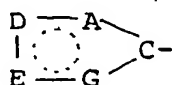
Überraschenderweise ist die Wirkung der neuen erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen gegen Arthropoden wesentlich höher als die Wirkung der Einzelkomponenten bzw. die Summe der Wirkungen der Einzelkomponenten. Sie ist ferner wesentlich höher als die Wirkung von Wirkstoffkombinationen mit dem bekannten Synergisten Piperonylbutoxid. Außerdem zeigen die erfindungsgemäß verwendbaren Hetarylpropargylether ausgezeichnete synergistische Wirksamkeit nicht nur bei einer Wirkstoffklasse, sondern bei Wirkstoffen aus den verschiedensten chemischen Stoffgruppen.

Vorzugsweise steht R in Formel I für einen fünfgliedrigen heteroaromatischen Monocyclus, welcher ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom und zusätzlich 1 bis 3 Stickstoffatome enthält und welcher gegebenenfalls ein oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Alkylamino, Di-alkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkylcarbonyl, Carboxy, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Alkylaminocarbonyl, Di-alkylaminocarbonyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, Nitro oder Alkyl substituiertes Arylamino-carbonyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxy substituiertes Aryl oder durch gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Aralkyl oder durch gegebenenfalls halogensubstituiertes Alkoxy, Alkenoxy, Alkinoxy, Alkoxycarbonylalkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy oder durch gegebenenfalls halogensubstituiertes Alkylthio,

Alkenylthio, Alkynylthio, Alkoxycarbonylalkylthio, Aralkylthio, Arylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl oder durch gegebenenfalls halogensubstituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Aralkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Arylthioalkyl, Arylsulfinylalkyl, Arylsulfonylalkyl, Carboxyalkyl, Alkoxycarbonylalkyl oder durch gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonylalkyl, Cyanoalkyl oder Cycloalkyl.

Die Substituenten des heterocyclischen Ringes R können durch einen oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten substituiert sein.

Besonders bevorzugt steht R in Formel I für den Rest der Formel Ia



(Ia)

in welcher

A für C-R²⁶ oder N steht,

D für C-R²⁷ oder N steht,

E für C-R²⁸, N, O oder S steht und

13.08.80

3030661

26
- 17 -

G für C-R²⁹, N, O oder S steht,

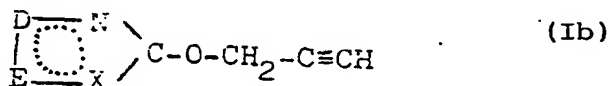
und in welcher der gepunktete Kreis den heteroaromatischen Charakter andeuten soll, mit der Maßgabe, daß wenigstens eines der Ringglieder (A, D, E oder G) für N steht und mindestens eines der Ringglieder (E oder G) für O oder S steht und wobei die Reste R²⁶, R²⁷, R²⁸ und R²⁹, welche gleich oder verschieden sein können, einzeln für Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitro, Cyano, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₄-Alkylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, Di-C₁-C₄-alkyl-amino-carbonyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl-amino-carbonyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Benzyl oder Phenylethyl oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenoxy, C₂-C₄-Alkinoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylmethoxy, Benzyl-oxy oder Phenoxy oder für gegebenenfalls halogen-substituiertes C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenylthio, C₂-C₄-Alkinyllthio, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-methylthio, Benzylthio, Phenylthio, C₁-C₄-Alkyl-sulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder für gegebenenfalls halogen-substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyll oder für Cyano-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, Phenoxy- und Phenylthiomethyl, Benzyloxy-

und Benzylthiomethyl, C_1 - C_4 -Alkylthio- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl- und Phenyl-sulfinyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl- und Phenylsulfonyl- C_1 - C_2 -alkyl, Carboxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylamino-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, Di- C_1 - C_4 -alkylamino-carbonyl- C_1 - C_2 -alkyl, Phenylaminocarbonyl-alkyl oder C_3 - C_{12} -Cycloalkyl stehen.

Die oben erwähnten Alkyl-, Alkenyl- und Alkinyllgruppen bzw. diese Komponenten als Bestandteile der übrigen Reste sind geradkettig oder verzweigt. Beispielhaft seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, s- und t-Butyl, Allyl und Propargyl genannt. Halogen (auch z.B. in Halogenalkyl) steht für Fluor, Chlor, Brom und Jod, vorzugsweise für Fluor, Chlor und Brom, insbesondere für Chlor.

Einzelne Verbindungen der Formel (I) sind bekannt. Die Verbindungen der Formel (I) können nach bekannten Methoden hergestellt werden (vgl. Japanische Patentanmeldung 54 022 365 und US-Patentschrift 3 957 808).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die neuen Hetaryl-propargylether der Formel (Ib)



in welcher

13.08.55

3030661

28

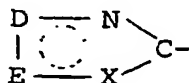
- 18 -

D und E die oben angegebene Bedeutungen haben und

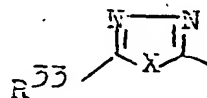
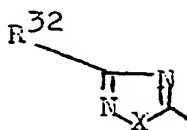
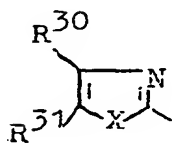
X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

Diese neuen Verbindungen werden als Synergisten besonders bevorzugt.

Ganz besonders bevorzugt werden die neuen Verbindungen der Formel (Ib), in welcher der Rest



für einen der nachstehenden Azolylreste steht



worin

X jeweils für Sauerstoff oder Schwefel steht und die Reste R^{30} bis R^{33} , welche gleich oder verschieden sein können, einzeln für Halogen (vorzugsweise Chlor), Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl), C_1 - C_4 -Alkylthio (insbesondere Methylthio und Ethylthio), Phenyl oder Benzylthio stehen.

Man erhält die neuen Verbindungen der Formel (Ib), wenn man Halogen-hetarene der Formel V



in welcher

D, E und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor, Brom oder Jod (vorzugsweise Chlor) steht,

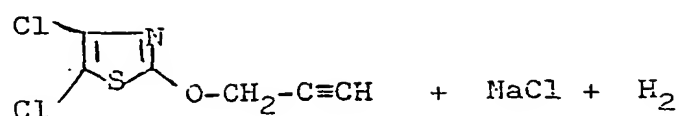
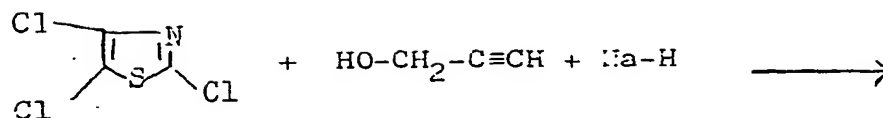
mit Propargylalkohol in Gegenwart einer starken Base bei Temperaturen zwischen -20 und +80°C umgesetzt.

Die übrigen Verbindungen der Formel I sind aus den entsprechenden Halogen-hetarenen und Propargylalkohol auf die gleiche Weise leicht erhältlich.

Verwendet man beispielsweise 2,4,5-Trichlor-thiazol als Ausgangsverbindung der Formel (V) und Natriumhydrid als Base, so kann dieses Verfahren durch folgendes Formelschema skizziert werden:

13.05.61

3030661

30
- 21 -

Als Beispiele für die Ausgangsverbindungen der Formel (V) seien genannt:

2,4,5-Trichlor-oxazol und -thiazol, 4,5-Diphenyl-2-chlor-oxazol und -thiazol, 5-Cyano-4-methyl-2-chlor-thiazol, 3-Methyl-, 3-Ethyl-, 3-n-Propyl- und 3-Isopropyl-5-chlor-1,2,4-thiadiazol, 3-Methylthio-, 3-Ethylthio-, 3-n-Propylthio- und 3-Isopropylthio-2-chlor-1,2,4-thiadiazol, 3,5-Dichlor-1,2,4-oxadiazol, 3-Benzylthio-5-chlor-1,2,4-thiadiazol und 2-Phenyl-5-chlor-1,3,4-thiadiazol.

Die Halogen-hetarene der Formel (V) sind bekannte Verbindungen (vgl. Elderfield, Heterocyclic Compounds Vol. 5, (1957), Seite 298 und Seite 452; Vol. 7 (1961), Seite 463 und Seite 541; Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, (a) "Five-Membered Heterocyclic Compounds with Nitrogen and Sulfur or Nitrogen, Sulfur and Oxygen" (1952), Seite 35 und Seite 81, (b) "Five-and Six-Membered Compounds with Nitrogen

and Oxygen" (1962), Seite 5, Seite 245 und Seite 263; Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 5, (1965), Seite 119; Vol. 7 (1966), Seite 183; Vol. 9 (1968), Seite 107, Seite 165 und Seite 183; Vol. 17 (1974), Seite 99 und Vol. 20 (1976), Seite 65; Synthesis 1978, 803; Tetrahedron Letters 1968, 829; Chem. Ber. 89 (1956), 1534; 90 (1957), 182; 92 (1959), 1928; J. Org. Chem. 27 (1962), 2589, DE-OS 2 213 865).

In einer bevorzugten Ausführungsform des Herstellungsverfahrens wird die Base, vorzugsweise eine anorganische Base, wie Natrium, Natriumamid oder Natriumhydrid, welche vorzugsweise in einer Menge zwischen 1,0 und 1,2 Mol je Mol Halogen-hetaren der Formel (V) eingesetzt wird, in überschüssigem Propargylalkohol vorzugsweise bei Raumtemperatur ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) dispergiert, nach Abkühlen dieser Mischung, vorzugsweise auf $0 \pm 5^\circ\text{C}$, wird das Halogen-hetaren langsam dazu gegeben und das Reaktionsgemisch wird einige Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung nach üblichen Methoden wird z.B. der überschüssige Propargylalkohol unter vermindertem Druck weitgehend abdestilliert, der Rückstand wird in einem mit Wasser praktisch nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, aufgenommen, die Lösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und vom Filtrat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die zurückbleibenden Rohprodukte werden durch Destillation gereinigt bzw. durch Anreiben, z.B. mit Petrolether, zur Kristallisation gebracht.

13-00-00

3030661

32
- 23 -

Die Gewichtsverhältnisse der Synergisten und Wirkstoffe können in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im allgemeinen werden die als Synergisten verwendeten Verbindungen der Formel (I) mit den übrigen Wirkstoffen in Mischungsverhältnissen zwischen 0,1:10 und 10:0,1, vorzugsweise zwischen 0,5:1,0 und 1,0:1,0 (Gewichtsteile) eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen besitzen nicht nur eine schnelle knock-down-Wirkung, sondern bewirken auch die nachhaltige Abtötung der tierischen Schädlinge, insbesondere von Insekten und Milben, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie im Hygienebereich vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam.

Die Verbindungen der Formel (I) zeigen zum Teil auch fungizide Wirkung.

Zu den tierischen Schädlingen, welche unter Verwendung der Verbindungen der Formel (I) bekämpft werden können, gehören beispielsweise:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*,
Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*,
Periplaneta americana, *Leucophaea maderae*, *Blattella*

germanica, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Schistocerca gregaria*.
 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp.
 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linograthus* spp.
 Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.
 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.
 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Myzus* spp., und *Psylla* spp.
 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Ephestia kuehniella* und *Galleria mellonella*.
 Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bejulus*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Sitophilus* spp., *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp. und *Tenebrio molitor*.
 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.
 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp. und *Tabanus* spp.
 Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus,
Latrodectus mactans.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas
spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae,
Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp.,
Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes
spp., Sarcoptes spp.

Die Wirkstoffkombinationen aus den Verbindungen der
Formel I und den übrigen Wirkstoffen können in die üb-
lichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen,
Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäube-
mittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Aerosole,
Suspensions-Emulsionskonzentrate, Wirkstoff-imprägnierte
Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen
in polymeren Stoffen, ferner in Formulierungen mit
Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen
u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise herge-
stellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffgemische mit
Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck
stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Träger-
stoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von ober-
flächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder
Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel
können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfs-
lösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungs-

mittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol, sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate: gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehle, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykol-ether, Alkylsulfonate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

13.03.00

3030661

36
- 27 -

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe, und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoffkombination, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

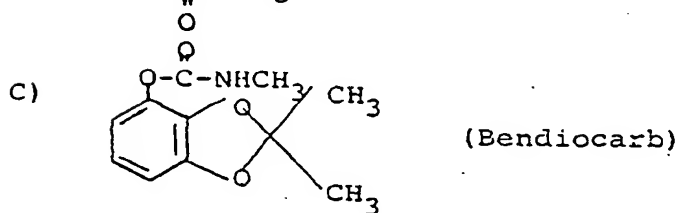
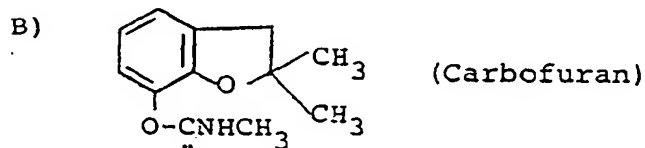
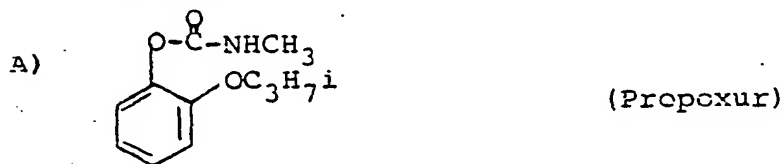
Der gesamte Wirkstoffgehalt (einschließlich Synergist) der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoffkombination, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Anhand der folgenden Beispiele soll die Wirksamkeit der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel I erläutert werden:

I. Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Wirkstoffe

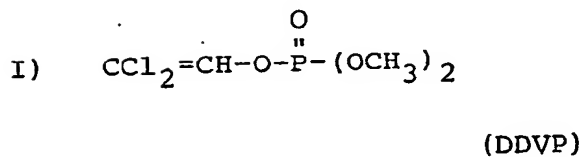
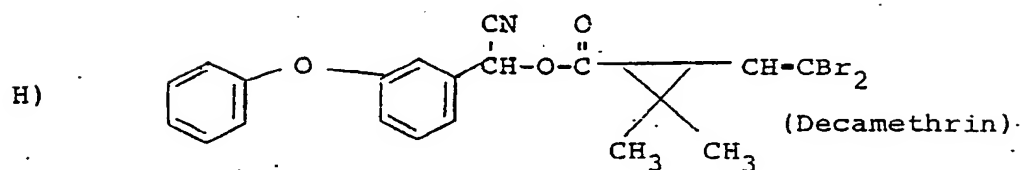
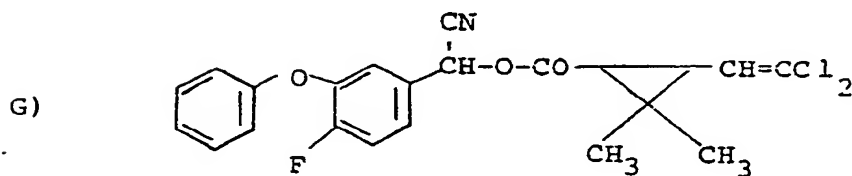
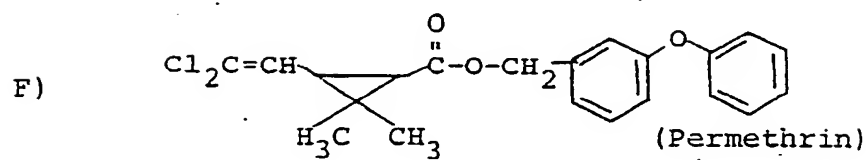
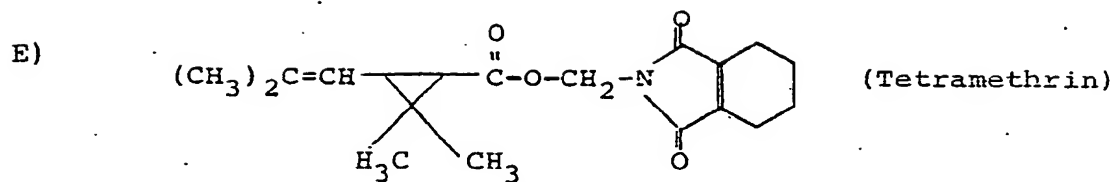


- D) Pyrethrine natürlicher Herkunft als 25 %iger Extrakt

1500

3030661

38
- 29 -

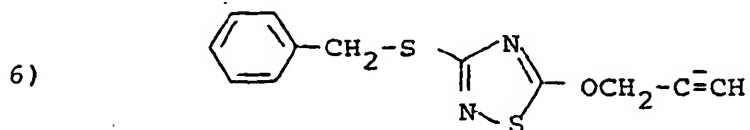
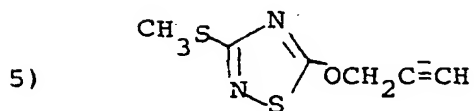
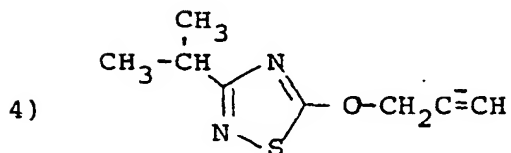
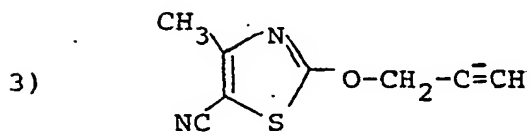
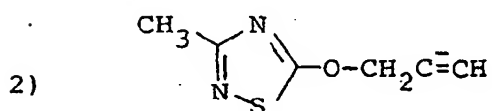
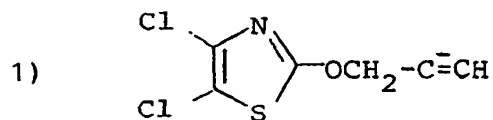


13.08.40

3030661

39
- 30 -

II. Beispiele von erfindungsgemäß verwendbaren
Synergisten

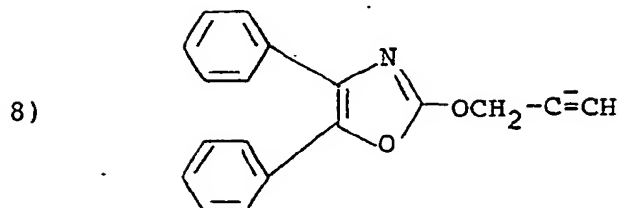
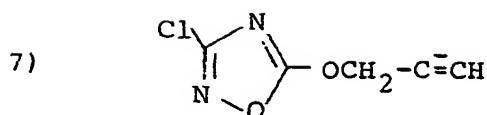


13.08.80

3030661

40

- 31 -



9) Piperonylbutoxid (bekannt)

III. Testdurchführung:

LT₁₀₀-Test

Testtiere: Gegen Phosphorsäureester und Carbamate
 resistente weibliche *Musca domestica*
 (Stamm Weymanns)

Lösungsmittel: Aceton

Von den Wirkstoffen, Synergisten und Gemischen aus Wirkstoffen und Synergisten werden Lösungen hergestellt und 2,5 ml davon in Petrischalen auf Filterpapier-scheiben von 9,5 cm Durchmesser pipettiert. Das Filterpapier saugt die Lösungen auf. Die Petrischalen bleiben so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Anschließend gibt man 25 Test-tiere in die Petrischalen und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

Der Zustand der Testtiere wird bis zu 6 Stunden laufend kontrolliert. Es wird diejenige Zeit ermittelt, die für eine 100 %ige knock-down-Wirkung erforderlich ist. Wird die LT_{100} nach 6 Stunden nicht erreicht, wird der Prozent der knock-down gegangenen Testtiere festgestellt.

Konzentrationen der Wirkstoffe, Synergisten und Gemische und ihre Wirkungen gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

13.03.51

3030661

42

- 23 -

IV. Testergebnisse

LT-100 Test mit gegen Phosphorsäureester resistenten weiblichen *Musca domestica* (Stamm Weymanns)

Wirkstoffe/Synergisten	Konzentrationen in % Wirkstoff/Synergist	LT 100 in Minuten oder bei 360' in %
A	1.0	360' = 30%
B	1.0	360' = 70%
C	1.0	360' = 35%
D	0,04	360' = 0%
E	0,04	360' = 65%
F	0.04	160'
G	0.008	150'
H	0.0016	105'
I	0.008	150'
1	0.04	360' = 15%
2	0.04	360' = 0%
3	0.04	360'
4	0.2	360' = 0%
5	0.04	360' = 80%
6	1.0	360' = 0%
7	0.2	360' = 10%
8	1.0	360' = 0%
9	1.0	360' = 0%

3030661

43

- 34 -

Wirkstoffe	Synergisten	Konzentration in % Wirkstoff/ Synergist	LT-100 in Min. oder bei 360' in %
A	-	1,0	360' = 30 %
B	-	1,0	360' = 70 %
C	-	1,0	360' = 35 %
D	-	0,04	360' = 0 %
E	-	0,04	360' = 65 %
F	-	0,04	160'
G	-	0,008	150'
H	-	0,0016	105'
I	-	0,008	150'
A	+	9	0,2 + 0,2 360' = 70 %
A	+	1	0,04 + 0,04 90'
A	+	2	0,04 + 0,04 75'
A	+	3	0,04 + 0,04 90'
A	+	4	0,04 + 0,04 120'
A	+	5	0,04 + 0,04 150'
A	+	6	0,2 + 0,2 360'
A	+	7	0,2 + 0,2 120'
A	+	8	0,2 + 0,2 360' = 85 %

13-08-80

3030661

44

Wirkstoffe	Synergisten	Konzentration in %		LT 100 in Derivaten oder bei 360' in %	
		Wirkstoff	Synergist	360' = 65 %	360' = 95 %
B	+	9	0,2	+	360' = 65 %
B	+	1	0,04	+	90'
B	+	2	0,008	+	150'
B	+	3	0,008	+	180'
B	+	4	0,008	+	120'
B	+	5	0,04	+	120'
B	+	6	0,04	+	360' = 95 %
B	+	7	0,04	+	210'
C	+	9	0,2	+	360' = 45 %
C	+	1	0,04	+	105'
C	+	2	0,04	+	105'
C	+	3	0,008	+	210'
C	+	4	0,008	+	150'
C	+	6	0,2	+	360' = 90 %
C	+	7	0,2	+	180'
C	+	8	0,2	+	360' = 80 %
D	+	9	0,04	+	360'
D	+	2	0,04	+	75'
D	+	3	0,04	+	105'
D	+	4	0,04	+	120'
D	+	5	0,04	+	150'
E	+	9	0,04	+	120'
E	+	1	0,04	+	60'
E	+	2	0,04	+	90'
E	+	5	0,04	+	75'

45
- 36 -

Wirkstoffe		Synergisten	Konzentration in % Wirkstoff/Synergist		LT 100 in Derivat oder bei 360' in %	
F	+	9	0,04	+	0,04	105'
F	+	1	0,04	+	0,04	90'
F	+	2	0,04	+	0,04	90'
F	+	3	0,04	+	0,04	90'
F	+	4	0,04	+	0,04	90'
F	+	6	0,04	+	0,04	75'
F	+	7	0,04	+	0,04	90'
G	+	9	0,008	+	0,008	105'
G	+	1	0,008	+	0,008	90'
G	+	3	0,008	+	0,008	90'
G	+	5	0,008	+	0,008	75'
H	+	9	0,0016	+	0,0016	360' = 95 %
H	+	2	0,0016	+	0,0016	90'
H	+	4	0,0016	+	0,0016	90'
J	+	9	0,008	+	0,008	105'
J	+	1	0,008	+	0,008	105'
J	+	2	0,008	+	0,008	75'
J	+	3	0,008	+	0,008	75'
J	+	4	0,008	+	0,008	75'
J	+	5	0,008	+	0,008	90'

13.08.80

3030661

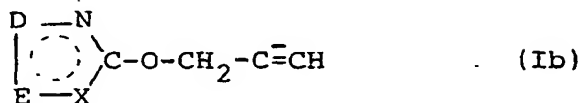
46
- 71 -

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I sei anhand der folgenden Beispiele erläutert:

Allgemeine Herstellungsvorschrift

3,4 g (0,11 Mol) Natriumhydrid 80 %ig werden bei Raumtemperatur ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) portionsweise zu 200 ml Propargylalkohol gegeben, dann werden bei $0 \pm 5^\circ\text{C}$ 0,1 Mol Halogen-Hetaren zugetropft und das Reaktionsgemisch wird bei dieser Temperatur mehrere Stunden gerührt. Überschüssiger Propargylalkohol wird dann unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand wird in Methylenchlorid gelöst, die Lösung mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch Destillation bzw. durch Anreiben mit Petrolether gereinigt (%-Angabe bezieht sich auf Gew.-%).

Beispiele für die nach dieser Herstellungsvorschrift erhaltenen Verbindungen sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt, wobei als Halogen-Hetaren der Formel V das jeweilige Chlor-Hetaren eingesetzt wird:



13-30-00

3030001

47

- 38 -

Tabelle Verbindungen der Formel (I b)

Bei- spiel Nr.	D	E	X	Schmelzpunkt (°C), Siede- punkt °C/Torr
1	C-Cl	C-Cl	S	75/3
2	C-CH ₃	N	S	58/5
3	C-CH ₃	C-CN	S	79
4	C-CH(CH ₃) ₂	N	S	78/1
5	C-SCH ₃	N	S	110/7
6	C-S-CH ₂ -C ₆ H ₅	N	S	71
7	C-Cl	N	O	56/2
8	C-C ₆ H ₅	C-C ₆ H ₅	O	78
9	N	C-C ₆ H ₅	S	102

Le A 20 470

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.